

МАГНІТО-ОПТИЧНА ДИНАМІКА ЕКСИТОНІВ ВАНЬЄ

Побудовано теорію екситонного поглинання світла в неорганічних напівпровідниках з довільним числом рівнів воднево-подібної екситонної серії. Детально проаналізовано специфіку поведінки функції форми екситонного поглинання для багаторівневої серії екситона. Досліджено вплив слабого магнітного поля на енергетичне положення рівнів екситонного збудження. Показано, що магнітооптичні методи дозволяють виділити із неструктуризованого короткохвильового крила екситонної смуги довільний номер серії екситонного поглинання.

A theory of exciton light absorption in inorganic semiconductors with an arbitrary number of hydrogen-like exciton series levels has been suggested. The specific character of the behaviour of the exciton-phonon interaction function for different levels of the series in the whole region of the phonon quasimomentum variation has been analyzed in detail. The influence of the weak magnetic field on the energy position of the exciton excitation levels has been investigated. It is shown that there is a full correlation between the bands of magneto-optical and exciton absorption.

Важливим джерелом інформації про електронні стани напівпровідникових кристалів служать оптичні спектри екситонів. Дослідження екситонної смуги поглинання дає можливість виявити не тільки енергетичну структуру напівпровідника, але й вивчити специфіку релаксаційних процесів, які відповідають за зміщення і розширення смуги екситонного поглинання. І тут на першому місці стоїть екситон-фононна взаємодія, яка відповідає за форму і температурну трансформацію кривих поглинання. На сьогодні практично повністю вивчено, як теоретично, так і експериментально, функцію форми й основні характеристики ізольованих смуг екситонного поглинання [1]. Проте для більшості неорганічних напівпровідників екситонне збудження характеризується водневоподібною енергетичною серією. Причому кількість екситонних підзон, які проявляють себе в смузі поглинання, різна як для різних кристалів (наприклад, сім для CdS [2], чотири для Cu_2O [3], три для CdS [4]) так і для різних серій одного кристала (шість в серії A та чотири в серії B для кристалу MoS_2 [5]). З іншого боку, експериментальні дослідження ускладнюються тим фактом, що частотна область екситонного спектра накладається на довгохвильовий край смуги фундаментального поглинання напівпровідника. Це істотно обмежує можливості детального дослідження екситонної серії, бо звужує їх переважно до одного-двох екситонних піків. На

сьогодні найбільш признаним методом отримання достовірної інформації зонної структури напівпровідників є магнітооптика. В [6] вказано на можливість точної реставрації екситонної смуги поглинання за допомогою зовнішнього магнітного поля. Магнітне поле може виконувати роль курсора, який виводить оптичні спектри екситона із засміченої шумами частотної зони. Можливість магнітної трансляції екситонного спектру дозволяє провести дослідження більш високих екситон-рівнів, які в звичайних експериментах себе не проявляють. В запропонованій роботі зроблено розрахунок функції екситон-фононної взаємодії для перших трьох рівнів водневоподібної екситонної серії. Проаналізовано специфіку функції зв'язку у всій області зміни квазіімпульсу. В роботі також досліджується вплив слабого магнітного поля на енергетичне положення рівнів екситонної серії. Проведено обчислення спектрів магнітопоглинання кристала MoS_2 і проаналізовано динаміку зміщення перших шести рівнів екситонної смуги поглинання.

Взаємодія серіальних екситонів з оптичними фононами

В переважній більшості неорганічних напівпровідників електрон із зони провідності та дірка валентної зони за рахунок кулонівської взаємодії утворюють безструмове збудження кристала, так званий екситон, енергія якого характеризується водневоподібною енергетичною серією:

$$E_n(\vec{k}) = E_g - \frac{R}{n^2} + L\left(\frac{\vec{k}\vec{a}}{\pi}\right)^2, \quad (1)$$

де E_g – ширина забороненої зони кристала, R – екситонний Рідберг, $n=1, 2, 3$ – номер рівня екситонної серії, L – ширина окремої екситонної зони, \vec{k} – квазіімпульс екситона, \vec{a} – постійна ґратки кристала.

Очевидно, що екситонні збудження кристала відрізняються не тільки енергією, але й хвильовою функцією внутрішнього стану екситона, яка різна для різних енергетичних рівнів водневоподібної серії. А це означає, що й характер взаємодії екситона з коливаннями ґратки кристала буде змінюватися зі зміною номера екситонного рівня. Традиційно енергію взаємодії екситонів з ґратковими фононами визначають як різницю взаємодії окремо електрона (e) і дірки (h) з коливаннями атомів ґратки кристала. В цьому наближенні функція взаємодії носія заряду $j(e, h)$ з фононом S -ї гілки та квазіімпульсом \vec{q} може бути записана [7]:

$$F_n(q) = f_{se}I_{ne}(\vec{q}) - f_{sh}I_{nh}(\vec{q}). \quad (2)$$

Тут f_{sj} – параметр, який характеризує інтенсивність взаємодії заряду j з фононом, а I_{nj} – інтегральна функція типу

$$I_{nj} = \frac{1}{2} \int \varphi_n^*(\vec{r}) \exp\left(i\frac{m_j}{m}\vec{q}\vec{r}\right) \varphi_n(\vec{r}) d\vec{r} = 4\pi \int \varphi_n^2 \cos\left(\frac{m_j}{m}\vec{q}\vec{r}\right) r^2 dr. \quad (3)$$

У цьому виразі m_j – маса носія заряду j , а φ_n – ортонормована функція внутрішнього стану екситона з радіусом a_{eh} та масою m (тотожні з хвильовими функціями атома водню), величина якої визначається значенням полінома Лагера $L(k)$:

$$\varphi_n(r) = [\pi(na_{ex})^3]^{-1/2} \exp\left(-\frac{r}{na_{ex}}\right) L\left(\frac{2r}{na_{ex}}\right) \quad (4)$$

$$L(x) = 1 + \frac{n-1}{2!}(-x) + \frac{(n-1)(n-2)}{2!3!}(-x)^2 + \frac{(n-1)(n-2)(n-3)}{3!4!}(-x)^3 \dots$$

Підставивши (4) в (3) можна обчислити інтегральну функцію I_{nj} для довільного порядкового номера. Наприклад, для перших трьох екситонних рівнів $n=3$ нами проведено обчислення для кристалів CdS та PbI₂ [8]. Обмежимо розглядом процесів розсіяння екситонів

на оптичних фонах з енергією Ω_0 та константою зв'язку f_0 , отримаємо для функції екситон-фононної взаємодії вираз:

$$F_n^2(y) = \frac{f_0\Omega_0}{y^2} [I_{ne} - I_{nh}]^2 \equiv \frac{f_0\Omega_0}{y^2} i_n(y). \quad (5)$$

Результати розрахунку показують, що в залежності $i_n(y)$ існують два екстремуми: головний пік та ледь виражений супутник (висота якого на порядок менша), а також, що значення i_0 значно відрізняються від i_1 у всій області зміни квазіімпульсу. З ростом номера екситонного рівня максимум екситон-фононної взаємодії зсувається у бік менших значень квазіімпульсу фонона. При цьому висота головного піка дзвоноподібної функції зв'язку зменшується з істотним зменшенням напівширини кривої. Це свідчить, що збільшення номера енергетичного екситонного рівня веде до різкого зменшення часу життя екситонного збудження. Порівнюючи поведінку функції зв'язку з фононом для екситона третього рівня в різних кристалах можна стверджувати, що в CdS він себе ще може яскраво проявити в смузі поглинання, а для кристала PbI₂ його спостереження під сумнівом, оскільки час його життя буде порядку радіаційної ширини рівня (отже, смуга із $n=3$ екситонного поглинання потоне в шумовому фоні кристала).

Водневоподібна серія екситонних смуг

При дослідженні екситонного поглинання в неорганічних напівпровідниках необхідно врахувати, що взаємодія екситона з полем світлової хвилі теж залежить від номера екситонної серії $D_n = \pi T_0^2 / n^2$. А тому частотний розподіл коефіцієнта екситонного поглинання світла в нашому випадку запишеться:

$$K(\omega) = \varepsilon D_n \frac{\Gamma_n(\omega)}{[\omega - E_n(0) - \Delta_n(\omega)]^2 + \Gamma_n^2(\omega)} \equiv \pi T_0^2 \sum_n \alpha_n \equiv \pi T_0^2 S(\omega). \quad (6)$$

Тут T_0 – матричний елемент екситон-екситон-фотонної взаємодії; $S(\omega)$ – функція форми екситонного поглинання кристала в цілому; α_n форма n -ї екситонної смуги поглинання, Γ_n та Δ_n описують, відповідно, затухання та зміщення n -го екситонного рівня за рахунок взаємодії з фононами. Ці величини описуються уявною і реальною складовими масового оператора екситон-фононної системи [7]:

$$M_n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_q F_n^2(q) \left[\frac{v_q}{\omega - E_n(q) + \Omega_q + i\eta} + \frac{1 + v_q}{\omega - E_n(q) - \Omega_q + i\eta} \right] \equiv \Delta_n(\omega) - i\Gamma_n(\omega), \quad (7)$$

де v_q – числа заповнення фононів з енергією Ω_q при температурі T :

$$v_q = \left[\exp\left(\frac{\Omega_q}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (8)$$

Надалі відлік енергії екситонного збудження будемо проводити від найнижчого екситонного рівня $E_0 = E_g - R$:

$$E_n(y) = E_0 + Ly^2 + R(n^2 - 1)/n^2. \quad (9)$$

Окрім того, всі енергетичні величини будемо виражати в одиницях ширини екситонної зони L ($\Omega_0 \equiv \Omega_0/L, R=R/L, \theta=k_B T/L$ і т.д.). Введемо позначення $w=(\omega-E_0)/L$, перейдемо в (10) від суми по квазіімпульсу q до інтегрування по величині y , а також використовуємо тотожність $(x+i\eta)^{-1} \equiv P \frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$. Тоді для уявної й реальної частини масового оператора екситонів, що взаємодіють з оптичним фононом Ω_0 , отримаємо:

$$\begin{aligned} \Gamma_n &= \pi f_0 \Omega_0 [i_n(q_n^+) v_0 / q_n^+ + i_n(q_n^-) (1 + v_0) / q_n^-], \\ q_n^+ &= (\Omega_0 \pm W - R(1 - 1/n^2))^{1/2} \equiv (\Omega_0 \pm W_n)^{1/2}, \\ \Delta_n &= -f_0 \Omega_0 P \int_0^1 i_n(y) \left(\frac{v_0}{y^2 - W_n - \Omega_0} + \frac{1 + v_0}{y^2 - W_n + \Omega_0} \right) dy. \end{aligned} \quad (10)$$

Індекс P означає, що інтеграл береться в сенсі головного значення.

Проведемо обчислення уявної та реальної частин масового оператора для параметрів кристала MoS_2 ($R=0,04$ [5]), вибравши енергію оптичного фонона $\Omega_0=0,012 L$ і константу екситон-фононного зв'язку $f_0=0,5$. На рис.1 наведено залежність коефіцієнта екситонного поглинання кристала в цілому (суцільна) і функцію форми екситонних смуг $n=2, 3, 4, 5, 6$ (пунктирна крива) для різних температур $T=77$ К ($\theta=0,0054$) та $T=170$ К ($\theta=0,012$). Екситонна смуга з $n=1$ на частоті $\omega=E_0-\Delta_1$ на сьогоднішній день достатньо вивчена і в роботі не обговорюється. Як показують результати наших обчислень, прояв смуг

поглинання екситонної серії залежить від температури кристала. Збільшення температури зумовлює розширення індивідуальних смуг екситонної серії з одночасним зменшенням піка поглинання даної екситонної лінії. Окрім того, відбувається зміщення спектра поглинання в низькочастотну область, при цьому величина зсуву практично однакова ($\Delta\omega_n(t) \approx 0,0018$) для кожної лінії екситонної серії. Як свідчать результати наших обчислень, чим вища температура кристала, тим гірша структурованість коефіцієнта поглинання світла і тим більше компонент екситонної серії з високоенергетичного боку спектра щезає у загальному фоновому поглинанні. З рис. 1 видно, що при $T=77$ К досить добре виявляють себе всі екситонні рівні серії, за винятком шостого (реальне його положення і висота піка поглинання вже не відповідають передбачуваним значенням). При $T=170$ К закон серіальності зберігається лише для перших трьох рівнів серії ($n=1, 2, 3$) решта ж потопає у слабоструктурованій широкій смузі G . Отже, зменшення температури кристала сприяє спостереженню все більшої кількості смуг екситонної серії.

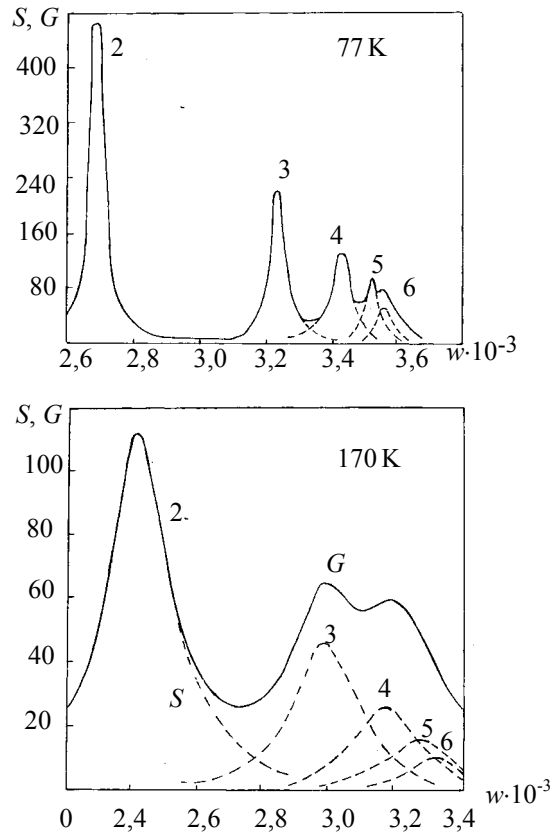


Рис.1. Частотний розподіл коефіцієнта екситонного поглинання для різних температур. Функція форми екситонних смуг $n=2, 3, 4, 5, 6$ (пунктир).

Враховуючи, що $K_{\max} \approx \Gamma^{-1}(\omega_{\max})$, то очевидним є також і те, що кількість екситонних смуг серії, які вдається експериментально зареєструвати, прямо пов'язано з константою екситон-фононої взаємодії f_0 . Чим менша величина зв'язку екситона з фононом, тим вище екситонний пік поглинання і тим більше екситонних компонент серії виринає з фонового поглинання даного кристала. З іншого боку, результати наших обчислень підтверджують і той факт, що взаємоперекриття індивідуальних смуг екситонного поглинання може зумовлювати порушення реальної серіальності екситонних рівнів. Так, при $T=77$ К реальна відстань між шостим і п'ятим піком ($\Delta\omega_{65}$) менша від розрахункової на 20%.

Напівпровідник у слабкому магнітному полі

Температура не єдиний фактор впливу на динаміку формування смуги екситонного поглинання. Розглянемо поведінку енергетичних рівнів екситонної серії напівпровідників під дією зовнішнього слабкого магнітного поля. Найважливішим ефектом такої взаємодії є наявність діаманітного енергетичного зсуву екситонної лінії, величина якого пропорційна квадрату напруженості магнітного поля $\Delta E_{ex} = \delta \bar{H}^2$ [5]. Слід зазначити, що у випадку напівпровідників з гексагональною ґраткою у цій залежності можлива поява і доданків, лінійних по магнітному полю [2]. Величина ж константи діаманітного зміщення екситонної лінії δ пропорційна квадрату екситонного радіуса, який, у свою чергу, залежить від номера екситонного рівня $r_n = n^2 a_{ex}$ [7]. Таким чином, енергія екситонної серії для кубічного напівпровідника з параболічною зоною в слабкому магнітному полі буде описуватись такою функцією [6]:

$$E_n(y, h) = E_0 + y^2 + R \frac{n^2 - 1}{n^2} + n^4 h. \quad (11)$$

Всі енергетичні величини записано в одиницях ширини екситонної зони, а величина $h = \delta H^2 / L$, де $\delta = e^2 a_{ex} / 4\mu$. Очевидно, що залежність енергії екситона від напруженості магнітного поля зумовлює залежність масового оператора екситон-фононої системи від поля і відповідно зміну частотного розподілу екситонного поглинання світла із зміною величини напруженості магнітного поля. Для кристалів MoS_2 розраховано коефіцієнт екситонного поглинання для $\sigma = 0,02 \text{ см}^{-1} \text{ Тл}^{-2}$.

На рис.2 наведено залежність $\alpha_n(\omega)$ та $S(\omega)$ при температурі $T=170$ К та $H^2=5 \text{ Тл}^2$.

Порівнюючи з вихідними даними (рис. 1), бачимо, що магнітне поле зумовлює структурування смуги G і наближає її до теоретично передбачуваного вигляду спектра екситонного поглинання. Нерівномірне зміщення екситонних рівнів зі зміною величини магнітного поля приводить до своєрідного розсування індивідуальних екситонних смуг і зменшення деформаційного ефекту їхнього перекриття. Оскільки діаманітний зсув пропорційний номеру екситонного рівня, то чим вище рівень, тим більшого енергетичного зміщення він зазнає. Це спричинює те, що із загального фонового поглинання спочатку висувуються смуги поглинання з більшим номером енергетичної серії. Як впливає з наших результатів (рис. 3) магнітне поле $H \geq 2$ Тл зумовлює практично вже повне виокремлення $n=6$ із загального фонового спектра поглинання. Очевидно, що подальше збільшення величини напруженості магнітного поля дозволить отримати повністю ізольованими всі смуги поглинання даної екситонної серії, а отже, і повну інформацію щодо їх реального положення, максимуму, півширини та асиметрії кривої поглинання.

Безперечно, що метод магніто-оптичного зондування екситонних спектрів має значні переваги перед термооптичним методом. Річ в тому, що зміна температури не зачіпає відносного взаєморозташування екситонних смуг, але істотно впливає на їхню функцію форми, змінюючи її півширину та висоту піка поглинання. Із зменшенням температури піки стають вищими і вузкими. В той час, як манітне поле приводить лише до значного зміщення екситонних ліній поглинання у

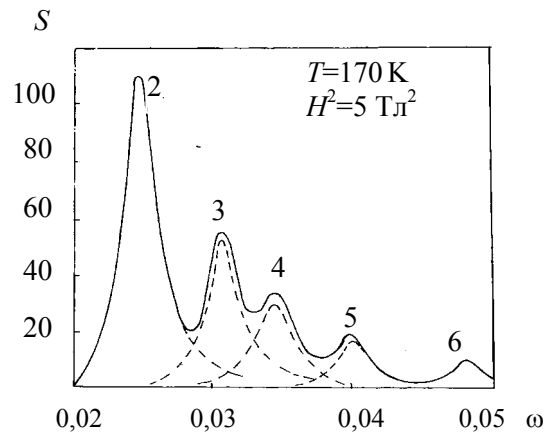


Рис. 2. Коефіцієнт екситонного поглинання світла.

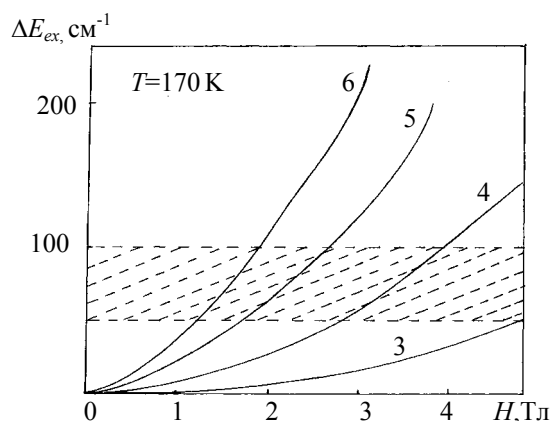


Рис. 3. Залежність діамагнітного зсуву від номера екситонної серії.

високоенергетичну область спектра. Це і зумовлює піднімання піків над фононною безструктурною смугою G при зміні температури або їх виповзання із смуги G при зміні магнітного поля. Цей ефект незаперечно демонструє рис. 4, на якому наведено графік залежності діамагнітного зсуву рівнів екситонної серії $\Delta E_{ex}(H) = E_n(y, H) - E_n(y, 0)$ починаючи з третього. На цьому ж рисунку заштриховано енергетичну область існування неструктурованої смуги G при $H=0$ і температурі 170 К (рис.2). Видно, що швидкість виходу із заштрихованої області різна

та істотно залежить від номера енергетичного рівня екситонної серії. Так, наприклад, для повної ідентифікації смуги $n=6$ достатньо накласти зовнішнє магнітне поле з величиною напруженості $H \geq 2$ Тл. Водночас для однозначної інтерпретації екситонної смуги $n=4$ вже магнітне поле з $H \geq 4$ Тл.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Капустин А.С., Петров Б.В., Родина А.В., Сейсян Р. Магнитооптическое поглощение гексагональных кристаллов CdSe в сильных и слабых полях // ФТТ. - **42**, - №7. - С.1207-1217.
2. Гросс Е.Ф. Экситон и его движение в кристаллической решетке // УФН. - 1962. - **76**. - С.433-437.
3. Бродин М.С., Страшикова М.И. Энергетическая структура CdS и форма его экситонных полос // УФЖ. - 1970. - **15**. - С.705-709.
4. Evans B.L., Young P.A. Delocalized excitons in thin anisotropic crystals // Phys. Stat. Sol. - 1968. - **25**, P.417-425.
5. Nitsovich B.M., Zenkova C.Y., Zinchenko A.A., Crystal optical bistability in a magnetic field // Proc. SPIE - 1999. - **3904**. - P.184-194.
6. Давыдов А.С. Теория твердого тела. М. Наука, 1976.
7. Зенкова К.Ю., Ніцович Б.М., Дерев'яничук О.В. Взаємодія екситонів вищих рівнів збудження з фононами // Науковий вісник ЧНУ. - 2000. - №86. - С.16-18.